Elektrische Leitfähigkeitsmessungen als Methode zur Bestimmung der Zustandsdiagramme binärer Salzgemische.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Fritz Lorenz

aus **Koberwitz** in Schlesien.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Halle a. S.
Buchdruckerei Hohmann.
1914.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dorn

Meinen lieben Eltern.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Einleitung 5
II. Versuchsanordnung 9
III. Ergebnis der Messungen . . . . .
a) Salze: Silberhaloide 13
b) Salzgemische . . . . .
1. Silberjodid-Silberbromid-Gemische . . 16
2. Silberjodid-Silberchlorid-Gemische . . . 36
IV. Zusammenfassung 44

Einleitung.

Die Erfahrung lehrt, daß bei der Kristallisation und bei der Umwandlung polymorpher Kristallarten eine diskontinuierliche Aenderung aller Eigenschaften stattfindet. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Substanz völlig rein ist und Verzögerungen nnd Unterkühlungen nicht eintreten. Die Grösse des Diskontinuitätssprunges kann allerdings für die verschiedenen Eigenschaften ausserordentlich verschieden und in gewissen Fällen so gering sein, dass er leicht übersehen werden kann.

Aeltere Untersuchungen über das elektrische Leitvermögen von Salzen bei Temperaturen in der Nähe ihres Schmelzpunktes haben nun zu dem auffallenden Resultat geführt, daß bei der Erstarrung häufig keinerlei Unstetigkeit in der Leitfähigkeit eintritt und nur in einigen wenigen Fällen der Schmelzpunkt als ausgezeichneter Punkt auf der Leitfähigkeitskurve auftritt. Besonders die Beobachtungen von Kohlrausch [1] an den Silberhaloiden und von Grätz [2] an vielen anderen Salzen haben diese Auffassung begründet.

Nach allem, was wir heute über die bei der Kristallisation sich abspielenden Vorgänge wissen, müssen diese Ergebnisse höchst auffallend erscheinen; die Kristallisation associierter Flüssigkeiten, als welche die geschmolzenen Salze aufgefaßt

[1] Ann. d. Phys. 17, 642, 1882.
[2] Ann. d. Phys. 40, S. 18, 1890.

werden müssen, dürfte wohl immer mit einer Aenderung der molekularen Zusammensetzung verbunden sein. Diese können aber ebenso wenig ohne Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit bleiben wie die durch die Einordnung der Moleküle ins Raumgitter notwendigerweise eintretenden Aenderungen der Ionenbeweglichkeit.

Tatsächlich haben sich die erwähnten Beobachtungen jener Autoren, soweit sie bisher einer sorgfältigen Nachprüfung unterzogen worden sind, ohne Ausnahme als irrtümlich erwiesen.

Die Messungen von C. Tubandt[1] und E. Lorenz an den Silber-, Thallo- und Cadmiumhaloiden zeigen, daß die Leitfähigkeitskurven am Erstarrungspunkt sehr ausgesprochene Unstetigkeiten aufweisen und infolgedessen eine sehr genaue Bestimmung des Erstarrungspunktes ermöglichen. Vorausgesetzt ist dabei selbstverständlich — wie bei jeder Schmelzpunktbestimmung — immer, daß die Substanz wirklich rein ist, da oft schon minimale Beimengungen die Leitfähigkeit des festen Salzes in der Nähe des Schmelzpunktes sehr stark beeinflussen und die Größe des Diskontinuitätssprunges erheblich vermindern. Auf diesen Umstand in erster Linie, daneben wohl auch auf die benutzte unzulängliche Apparatur dürften jene irrtümlichen Resultate älterer Autoren zurückzuführen sein.

Das Leitvermögen der festen Salze ist in der Regel sehr viel kleiner als das der geschmolzenen, doch ist, wie das Jodsilber zeigt, auch der umgekehrte Fall möglich.

Mit der gleichen Deutlichkeit wie der Schmelzpunkt treten auf den Leitfähigkeitskurven die Umwandlungspunkte polymorpher Salze hervor. Wie Beetz[2] bei Quecksilberjodid, Sp. Thompson[3] bei Kupferquecksilberjodür, Kohlrausch[4] bei Jodsilber, Benrath[5] bei Kaliumchromat fanden, ist der Modi-

---

[1] C. Tubandt und E. Lorenz, Nernst-Festschrift 1911. Vergl. auch: Benrath, Ztschr. f. phys. Chem. 64, S. 693, 1908, 77, S. 257, 1911.

[2] Pogg. Ann. 92, S. 452, 1854.

[3] Nature, 24, 469, 1881.

[4] a. a. O.

[5] a. a. O.

fikationswechsel von einer sehr beträchtlichen sprunghaften Aenderung des Leitvermögens begleitet. Nach Messungen von Tubandt und Lorenz springt die spezifische Leitfähigkeit des Jodsilbers am Umwandlungspunkt (144,6°) von 1,31 auf 0,00035, wobei die Temperatur der Umwandlung vollkommen sicher bis auf weniger als 0,1° genau fixirt werden kann.

Die außerordentliche Schärfe, mit welcher Schmelz- und Umwandlungspunkte auf den Leitfähigkeitskurven hervortreten, läßt diese als ein ausgezeichnetes Hilfsmittel bei der Untersuchung der Zustandsänderungen nicht nur der reinen Salze, sondern auch bei Salzgemischen erscheinen, das neben den üblichen Methoden mit Vorteil Verwendung finden kann. Die im folgenden mitgeteilten Messungen an Gemischen der Silberhaloide lassen die Brauchbarkeit der elektrischen Methode für solche Untersuchungen erkennen.

Das Leitvermögen von Salzgemischen läßt sich nach Poincaré[1] nach der Mischungsregel berechnen, wenn man dieselbe auf Volumenteile anwendet. Allgemein dürfte dies allerdings kaum zutreffen. Wenn die Komponenten der Gemische, wie das bei Bleichlorid und Kaliumchlorid der Fall ist, zur Bildung von Komplexsalzen neigen, so sind beim Vermischen der schmelzflüssigen Salze jedenfalls Abweichungen von der Mischungsregel zu erwarten.[2]

Ueber das Leitvermögen fester Salzgemische wissen wir noch äußerst wenig. Es ist unmöglich, aus dem spärlichen und wenig sicheren Zahlenmaterial, das sich in der Literatur findet, irgend welche Schlüsse allgemeinerer Art zu ziehen. Selbst der zuerst von Fritzsch[3] gemachten Beobachtung gegenüber, daß die Leitfähigkeit kristallisierter Salze durch Zusatz anderer Elektrolyte eine sehr erhebliche Zunahme erfährt, wird man sehr vorsichtig gegenübertreten müssen. Es ist durchaus nicht ausgeschlossen, daß bei der Untersuchungstemperatur

[1] Ann. Chim. Phys. (6) 17, 52, 1889; 21, 289, 1890.

[2] Vergl. R. Lorenz und Kaufler: Elektrochemie geschmolzener Salze 1909.

[3] Ann. d. Phys. 60, 300 (1907).

bereits ein kleiner Teil jener Gemische geschmolzen war und jenes hohe Leitvermögen bewirkte.

Weitergehenden Aufschluß über die Leitfähigkeit fester Salzgemische haben vor kürzerer Zeit Benrath[1] und Wainoff durch sorgfältige Messungen an gut definierten Präparaten zu erlangen versucht. Bei dem Gemisch Chlorkalium-Chlorsilber, aus dem bei der Erstarrung die reinen Komponenten auskristallisierten, also weder Verbindungen noch Mischkristalle entstehen, zeigte sich, daß die Leitfähigkeit sich additiv aus dem Leitvermögen der Komponenten zusammensetzt. Bei anderen Salzgemischen dagegen, bei denen Mischkristalle auftreten — untersucht wurden die Systeme Natriumnitrat — Kaliumnitrat, Silbernitrat — Natriumnitrat, Chlorkalium — Chlornatrium und Chlorkalium — Kaliumchromat —, ist das Leitvermögen größer, als nach der Mischungsregel zu erwarten ist.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. C. Tubandt habe ich es unternommen, zunächst an Gemischen der Silberhaloide zu prüfen, ob sich mit Hülfe von Leitfähigkeitsmessungen eine sichere Bestimmung der Zustandsdiagramme binärer Salzgemische durchführen läßt.

---

[1] Zeitschrift f. phys. Chem. 64. 693, 1908; 77, 257, 1911.

Versuchsanordnung.

Bei der Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen kam es darauf an, eine Versuchsanordnung ausfindig zu machen, die es gestattet, Widerstände von sehr verschiedener Größenordnung zu messen. Denn während die flüssigen Schmelzen ein sehr gutes Leitvermögen besitzen, stellen die kristallisierten Salze im allgemeinen sehr schlechte Elektrizitätsleiter dar. Mit bestem Erfolg habe ich mich hierzu der von K. Arndt[1] für Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen Salzen benutzten Methode bedient, die, wie Tubandt[2] gezeigt hat, auch auf feste Salze anwendbar ist.

Ich benutzte als Widerstandsgefäße U-förmig gebogene Porzellanrohre, deren obere Enden zur Einführung der Elektroden etwas erweitert waren. Als Elektroden dienten Zylinder aus starkem Platinblech, die an starke Platindrähte angeschweißt waren. Sie wurden bei den Versuchen auf die Verjüngungen des U-Gefäßes fest aufgesetzt, so daß eine Aenderung der Widerstandskapazität durch Verschiebung der Elektroden ausgeschlossen war. Die Kapazität der Gefäße wurde im Thermostaten bei 25° mit Normalchlorkaliumlösung bestimmt und mit Hilfe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Porzellans für die Versuchstemperaturen umgerechnet. Infolge der Kleinheit des Ausdehnungskoeffizienten ist die Kapazitätsänderung

[1] Z. f. Elch. 12. 338 (1909).

[2] a. a. O.

nur sehr geringfügig; sie betrug bei einer Widerstandskapazität von 16—20 nur etwa 0,001 Einheiten pro 100° Temperaturerhöhung und hätte also ohne Schaden meist auch vernachläßigt werden können.

Als Heizquelle benutzte ich einen vertikalen elektrischen Widerstandsofen von Heraeus, der mit Kurbelvorrichtung zum Heben und Senken versehen war. Das Widerstandsgefäß stand, mit Asbest dicht verpackt, in einer becherförmigen Hülle aus Nickelblech, die ihrerseits auf einem von unten her in den Ofen ragenden Porzellanrohr aufsaß und dadurch in der Mitte des Ofens gehalten wurde.

Um zu vermeiden, daß sich beim Einschmelzen der Substanz Luftblasen in dem untersten gekrümmten Teil des U-Rohres festsetzten, wurden die Salze und Salzgemische immer nur in den einen Schenkel eingefüllt, bis die Schmelze im anderen Schenkel von unten her in der Erweiterung erschien. Nach vollständiger Füllung des U-Rohres mit der Schmelze wurden die Platinelektroden eingesetzt und der Ofen dicht verschlossen.

Die an die Elektroden angeschweißten Platindrähte führten, in engen Quarzröhrchen isoliert, durch entsprechende Löcher des Asbestverschlusses am oberen Ende des Ofens an Klemmen, die mit den Apparaten zur Widerstandsmessung leitend verbunden waren. Durch eine dritte Bohrung führte nach der Mitte des gekrümmten Teiles des U-Rohres ein enges zugeschmolzenes Quarzrohr, in dem sich das zur Temperaturbestimmung benutzte Thermoelement befand. Als Spannungsmesser wurde ein sorgfältig geeichtes Milli-Voltmeter von Siemens und Halske verwendet.

Mit Hilfe verschiedener Thermometer und eines Platin-Platinrhodium-Elementes, die ebenso wie das bei den Versuchen benutzte Silber-Konstantan-Element von der Physikalischen Reichsanstalt geeicht waren, kontrollierte ich im Laufe meiner Untersuchungen dauernd die Temperaturangaben des letzteren. Ich stellte ferner fest, daß mit Hilfe der in den Heizstrom eingeschalteten zwei Regulierwiderstände die Tem-

peratur des Ofens in dem Gebiet bis 500° sich bis auf $\pm$ 1° genau einstellen und stundenlang konstant erhalten ließ. Diese Genauigkeit wächst mit abnehmender Temperatur entsprechend, unterhalb 200° konnte ich die Temperatur bequem innerhalb von $\pm$ 0,1° fast beliebig lange konstant erhalten.

Da die Leitfähigkeit der Salze in hohem Maße von ihrem Reinheitsgrade abhängig ist und schon die geringste Spur von Verunreinigungen eine wesentliche Aenderung der Resultate bewirkt, so verwendete ich auf ihre Reindarstellung die größte Sorgfalt. Die Salze gewann ich durch Fällung von Silbernitrat mit Jod- bezw. Bromkalium und mit Chlorwasserstoffsäure. Nachdem sie durch häufig wiederholte Dekantierung ausgewaschen waren, wurden sie in einem elektrischen Heizapparat sorgfältig getrocknet.

Der Berechnung der für die verschiedenen Gemische benötigten Substanzmengen legte ich folgende Atomgewichte zu Grunde:

Silber	107,88
Brom	79,92
Chlor	35,46
Jod	126,92.

Die Substanzmengen der Komponenten wurden auf $\pm$ 0,0001 g genau gewogen und vor dem Einschmelzen in einem glasierten Porzellanmörser gut vermischt. Bei jedem Versuch verwendete ich restlos 90 g des Gemisches.

Wegen der Lichtempfindlichkeit der Silberhaloide wurde ausschließlich bei rotem Licht gearbeitet, bis das Salz in das Widerstandsgefäß eingeschmolzen, die Elektroden eingesetzt und der Ofen lichtdicht mit Asbestplatten verschlossen war.

Die Widerstandsmessungen erfolgten in der Wheatstoneschen Brückenschaltung mit Wechselstrom und Telephon. Das Tonminimum war bei sämtlichen Messungen sehr gut.

Die Widerstandszunahme, welche die Zuleitungsdrähte bei höheren Temperaturen erleiden, ist nicht erheblich. Ich bestimmte sie bei verschiedenen Temperaturen — im Höchstfalle, bei 600°, betrug sie 0,26 Ohm — und brachte die entsprechende Korrektur an den gemessenen Widerständen an.

In den Tabellen ist der unkorrigierte mittlere Widerstand, das Ergebnis von mindesten drei Messungen, in der zweiten Spalte unter w, der entsprechende korrigierte Wert in der dritten Spalte unter w_{korr} verzeichnet. Die erste Vertikalreihe enthält die Temperaturangaben, während in der letzten Spalte die zugehörigen Werte für das spezifische Leitvermögen der Schmelzen verzeichnet sind. Am Kopf der Tabellen sind die Kapazitäten der zu den Versuchen verwendeten Widerstandsgefässe angegeben. In den Figuren 1, 3, 4 und 7 sind die Messungsergebnisse graphisch dargestellt.

Die Tabellen 1, 12 und 17 sind Zusammenstellungen der Leitfähigkeitswerte, die den Kurven von 50 zu 50 Grad entnommen sind. Oberhalb und unterhalb der durch die Widerstandsmessungen ermittelten Zustandsänderungen sind auch die in nächster Nähe dieser Punkte gemessenen $\varkappa$-Werte angegeben. In allen Tabellen sind die Zahlenangaben der Zustandsänderungen durch den Druck hervorgehoben.

Die zu den Leitfähigkeitsmessungen benutzten Schmelzen verwendete ich jedesmal zwecks Kontrolle der mittels Leitfähigkeitskurven gefundenen Schmelz- und Umwandlungspunkte auch zur Aufnahme der Abkühlungskurven der Gemische. Diese Untersuchungen wurden in demselben Ofen und mit demselben Thermoelement ausgeführt wie die Leitfähigkeitsmessungen. Bei den Versuchen befand sich das Salzgemisch in einem kleinen Porzellantiegel, der mit einem durchbohrten Porzellandeckel verschlossen war. Durch das Bohrloch tauchte das dünnwandige Schutzrohr des Thermoelementes bis in die Mitte der Schmelze. Der Tiegel war mit Asbest in einem Nickelzylinder dicht verpackt, der auf dem in den Ofen ragenden Porzellanrohr festsass.

Ergebnisse der Messungen.

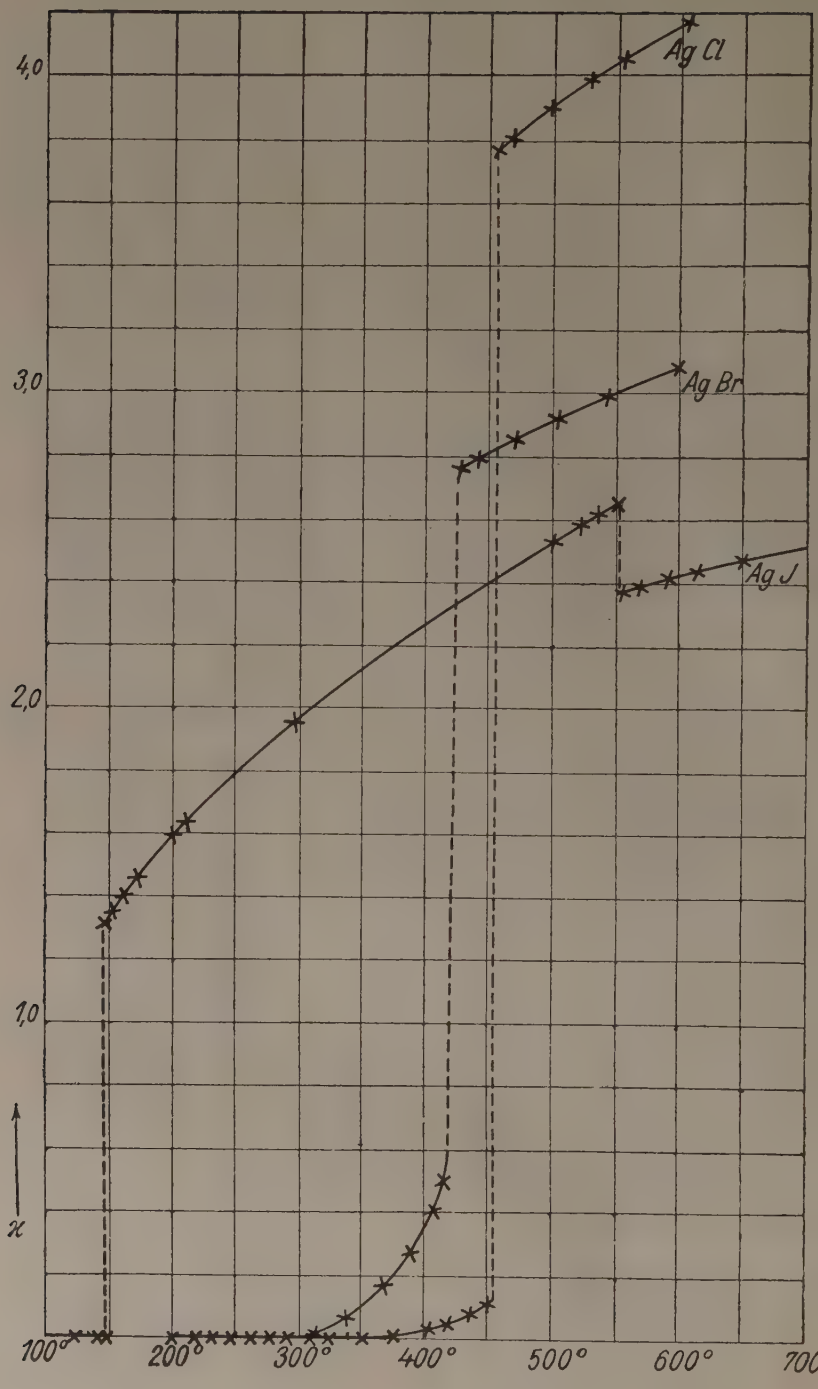
Einfache Salze.

Um festzustellen, ob die Messergebnisse von Tubandt und E. Lorenz[1] völlig reproduzierbar sind, untersuchte ich zunächst das reine Jodsilber. Ich fand dabei so gute Uebereinstimmung mit den in Tabelle 1 und Figur 1 dargestellten Resultaten dieser Forscher, dass sich eine Kontrolle ihrer Angaben über die Leitfähigkeit des reinen Brom- und Chlorsilbers erübrigte. Die von mir ermittelten Leitfähigkeitswerte des Jodsilbers sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Siberjodid		Silberbromid		Silberchlorid	
t^0	$\varkappa$	t^0	$\varkappa$	t^0	$\varkappa$
650	2.47	600	3.08	600	4.16
600	2.48	550	3.00	550	4.05
554	2.36	500	2.92	500	3.91
552	Smp.	450	2.81	456	3.76
550	2.64	425	2.76	455	Smp.
500	2.52	422	Smp.	450	0.11
450	2.41	419	0.51	400	0.026
400	2.28	400	0.38	350	0.0065
350	2.14	350	0.08	300	0.0015
300	1.97	300	0.018	250	0.00030
250	1.78	280	0.0091		
200	1.57	260	0.0046		
150	1.33	240	0.0023		
144.6	1.31	220	0.0011		
	0.00035	200	0.00052		
140	0.00026				
125	0.00011				

[1] Diss. Halle 1913.


4,0
3,0
2,0
1,0
Ag Cl
Ag Br
Ag J
χ
100°
200°
300°
400°
500°
600°
700°

Das Jodsilber ist vor allen bisher untersuchten Salzen dadurch ausgezeichnet, daß es am Erstarrungspunkte eine sprunghafte Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit aufweist. Der Sprung beträgt etwa 13 % der Leitfähigkeit des Schmelzflusses in der Nähe des Erstarrungspunktes und tritt mit solcher Präzision ein, daß man mittels der elektrischen Messungen den Schmelzpunkt des Salzes mit aller wünschenswerten Schärfe zu bestimmen vermag. Bei wiederholtem Aufschmelzen und Erstarrenlassen der Schmelzen fand ich, völlig übereinstimmend mit den Angaben von Tubandt und E. Lorenz, den Schmelzpunkt des Jodsilbers scharf bei 552°.

In der festen Phase sinkt die Leitfähigkeit langsam und völlig kontinuierlich bis zum Umwandlungspunkt der regulären in die hexagonale Form. Hier tritt dann ein gewaltiger Dis-

Tabelle 2.

AgJ $C_{25^0} = 16{,}08$

t	w	w_{korr}	$\varkappa$
610	6,620	6,594	2,437
567	6,742	6,718	2,392
561	6,747	6,722	2,391
558	6,774	6,750	2,381
552*			2,370
545	6,085	6,062	2,652
513	6,264	6,242	2,575
487	6,446	6,424	2,502
474	6,519	6,497	2,474
409	6,926	6,906	2,328
387	7,066	7,047	2,281
339	7,526	7,508	2,141
253	8,958	8,943	1,798
213	9,742	9,731	1,652
199	10,182	10,173	1,580
156,7	11,815	11,807	1,365
144,6	12,234	12,227	1,310
142			0,000353

* Fettgedruckte Ziffern sind die Temperaturen der Zustandsänderungen

kontinuitätssprung auf, indem der Widerstand sich plötzlich auf den etwa 4000fachen Wert erhöht. Ich fand so den Umwandlungspunkt des Jodsilbers bei 144,6 ° mit einer Genauigkeit bis auf weniger als $\pm$ 0,1 °.

Die Leitfähigkeitskurven von Silberbromid und Silberchlorid lassen am Erstarrungspunkt 422 ° bezw. 455 ° eine starke Widerstandsverminderung erkennen.

Silberjodid-Silberbromid-Gemische.

Silberjodid und Silberbromid sind nach mikroskopischen Untersuchungen von Lehmann [1] mit einander beschränkt mischbar und bilden zwei Arten von regulären Mischkristallen. Beide Arten, auch die vorwiegend aus Jodsilber bestehenden, ließen Umwandlungen nicht erkennen.

Demgegenüber kam Mönkemeyer [2] durch Aufnahme der Abkühlungskurven zu Resultaten, aus denen er das in Figur 2 wiedergegebene Konzentrations-Temperatur-Diagramm ableitete. Danach sollen also die beiden Salze eine lückenlose Reihe sowohl von regulären als auch von hexagonalen Mischkristallen bilden. Die Umwandlung der Mischkristalle konnte von Mönkemeyer allerdings nur bis zu einer Konzentration von höchstens 30 % Silberbromid deutlich wahrgenommen werden.

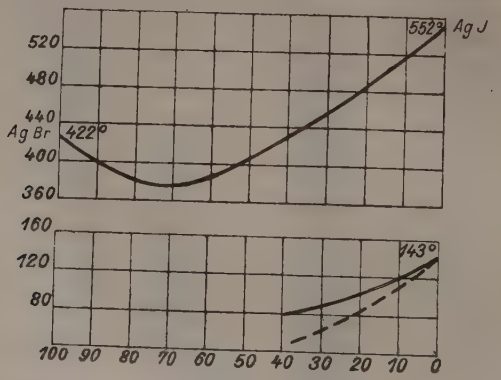


Fig. 2.

[1] Wied. Ann. 24, 1, 1885.

[2] N. Jahrb. f. Min. Beil. 22. 29, 1906.

Nach meinen Untersuchungen entsprechen weder die Angaben Lehmanns noch die von Mönkemeyer den Tatsachen. Beide dürften durch Mängel der von ihnen benutzten Untersuchungsmethoden getäuscht worden sein.

Die Leitfähigkeits-Methode zeigt sich der thermischen und der optischen Methode in den hier untersuchten Fällen weit überlegen. Die außerordentliche Empfindlichkeit der Leitfähigkeitswerte gegen Aenderungen der molekularen Struktur der Stoffe läßt alle Uebergangspunkte mit kaum zu übertreffender Präzision hervortreten und gibt ein sehr vollständiges und genaues Bild aller auftretenden Zustandsänderungen.

Wie beim reinen Jodsilber tritt auch bei den jodsilberreichen Jodidbromidgemischen mit Beginn der Kristallisation eine Erhöhung des Leitvermögens ein. Auch die Mischkristalle sind bessere Leiter des elektrischen Stromes als die gemischten Schmelzen. Da die Erstarrung der Gemische sich in einem Temperaturintervall vollzieht, steigt auch das Leitvermögen nicht sofort bei der Temperatur beginnender Erstarrung zu dem höchsten Punkt wie beim reinen Jodsilber, sondern allmählich in dem Maße, als die Kristallisation fortschreitet. Der höchste Punkt der Leitfähigkeitskurve stellt also das Ende der Kristallisation dar. Beginn und Ende der Erstarrung lassen sich bei sämtlichen Gemischen genau bestimmen; bei denen mit größerem Erstarrungsintervall, deren Leitfähigkeitskurven ein ziemlich flaches Maximum aufweisen, darf man, um das Ende der Kristallisation scharf erkennen zu können, die Temperatur allerdings nur ganz langsam sinken lassen und muß dabei möglichst zahlreiche Messungen in der Nähe jenes Punktes ausführen.

Die Leitfähigkeitskurven der jodsilberreichen Gemische zeigen vom Punkte beendeter Kristallisation abwärts im wesentlichen denselben Verlauf wie die des reinen Jodsilbers, bis Umwandlung und damit wieder ein großer Sprung der Leitfähigkeit erfolgt.

Bei den Gemischen mit etwa 14—80 % Bromsilber (Figur 3) tritt auf der Kurve der regulären Mischkristalle schon vor der Umwandlung, und zwar um so früher, d. h. bei um

so höherer Temperatur, je reicher die Gemische an Bromsilber sind, eine neue scharf ausgeprägte Unstetigkeit auf. Von da an nimmt das Leitvermögen mit fallender Temperatur weit schneller als bisher ab, bis wieder Umwandlung mit der für sie charakteristischen enormen Widerstandszunahme erfolgt.

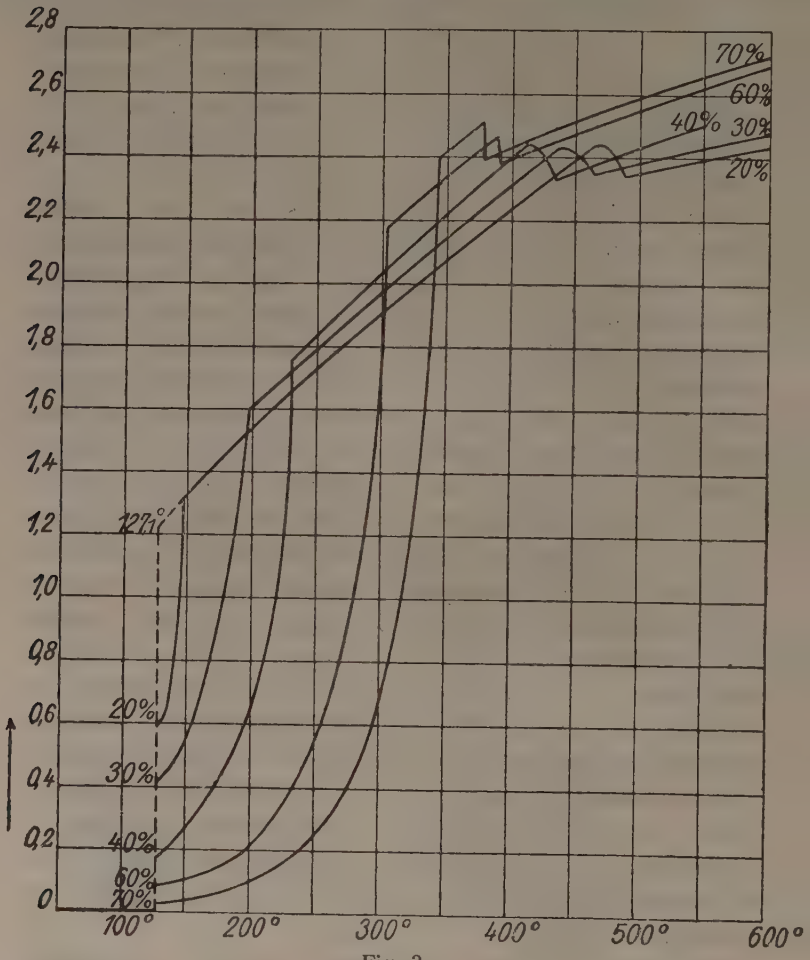


Fig. 3.

Gemische mit 80 oder mehr Prozent Silberbromid (Figur 4) verhalten sich ganz anders. Am Erstarrungspunkt tritt sofort

eine starke Widerstandszunahme auf; der Verlauf der Leitfähigkeitskurven ist völlig analog der des reinen Silberbromids.

Die Umwandlungstemperatur der Mischkristalle sinkt zunächst mit wachsendem Bromsilbergehalt (Tabelle 3 und 4). Die Umwandlung erfolgt in einem kleinen, aber deutlich er-

Tabelle 3.

5 % *AgBr* $C_{25}^{0} = 19{,}24$

t	w	w_{korr}	$\varkappa$
605	7,836	7,810	2,462
569	7,955	7,931	2,425
543	7,998	7,974	2,392
540			2,390
529	7,729	7,706	2,496
515	7,854	7,831	2,456
487	8,059	8,038	2,393
406	8,875	8,857	2,172
361	9,340	9,325	2,063
301	10,296	10,282	1,871
227	12,099	12,088	1,605
182	13,559	13,550	1,420
150	15,100	15,092	1,275
140	15,693	15,685	1,227
138	15,793	15,786	1,219
135,2			1,200
133			0,00024
131	88 872		0,00022
129	105 054		0,00018
127	120 544		0,00016
126	135 372		0,00014
124	159 352		0,00012
122	179 171		0,00011
115	242 144		0,00008

kennbaren Temperaturintervall. Anfang und Ende, obwohl nahe beieinander liegend, ließen sich bei Gemischen mit 5 und 10 % Bromsilber durch die Leitfähigkeitsmessung recht gut bestimmen.

Tabelle 4.

10 % *AgBr* $C_{25}{}^{0} = 16{,}86$

t	w	w_{korr}	$\varkappa$
596	6,993	6,967	2,420
541	7,091	7,067	2,384
521	7,108	7,085	2,379
519			2,370
510	6,817	6,795	2,480
505	6,745	6,723	2,507
503	6,727	6,705	2,513
500	6,674	6,652	2,540
495			2,470
490	6,874	6,852	2,460
484	6,962	6,940	2,429
480	6,966	6,945	2,427
477	7,026	7,005	2,406
474	7,056	7,035	2,395
466	7,122	7,101	2,373
462	7,124	7,103	2,372
419	7,531	7,512	2,243
373	7,949	7,932	2,125
369	7,991	7,974	2,114
359	8,154	8,138	2,071
293	9,041	9,028	1,867
229	10,373	10,362	1,630
175	12,047	12,038	1,400
169	12,343	12,334	1,367
146	13,408	13,400	1,258
138	13,834	13,827	1,219
133	14,136	14,129	1,193
128			1,160
127,1			0,00084
119	31 144		0,00054
117	33 403		0,00051
92	42 507		0,00039
78	65 794		0,00026
38	207 101		0,00008
25	279 947		0,00006

Gemische mit 14—80% Bromsilber (Tabelle 5 bis 10) dagegen besitzen einen konstanten Umwandlungspunkt bei 127,1°. Die Umwandlung der regulären Mischkristalle tritt

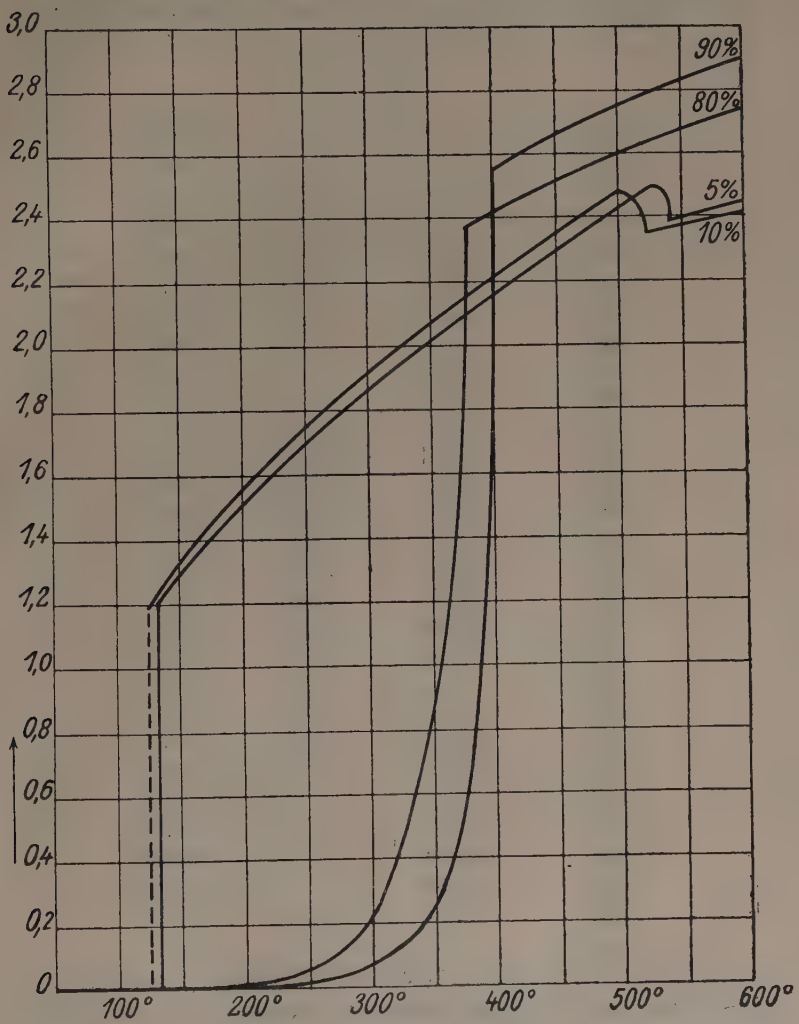


Fig. 4.

selbst bei sehr langsamer Abkühlung gewöhnlich erst mit Unterkühlung ein. Gleichwohl kann man die Umwandlungs-

temperatur mit größter Genauigkeit bestimmen, indem man, sobald die Umwandlung begonnen hat, die Temperatur bis zu dem Punkte erhöht, wo das in Umwandlung begriffene System keine Aenderung des Widerstandes mehr erkennen läßt. Die außerordentlich starken Widerstandsänderungeu, die die ge-

Tabelle 5.

20 % *AgBr* $C_{25}^{0} = 15{,}33$

t	w	w_{korr}	$\varkappa$
595	6,271	6,245	2,453
545	6,390	6,366	2,407
503	6,541	6,519	2,351
490			2,345
465	6,405	6,384	2,400
463			2,425
454	6,430	6,410	2,391
443	6,501	6,484	2,364
433	6,569	6,550	2,340
422	6,654	6,635	2,315
380	6,999	6,982	2,195
306	7,803	7,789	1,968
231	9,102	9,091	1,686
173	10,664	10,655	1,439
150	11,559	11,551	1,327
146			1,310
140			0,850
128	12,645	12,638	1,213
127,1			0,620
127,1			0,00150
116	13 626		0,00112
103	22 251		0,00069
95	30 880		0,00050
76	58 023		0,00026

ringste Abweichung von der Umwandlungstemperatur nach der einen oder anderen Seite verursacht, lassen diese mit unübertrefflicher Schärfe ermitteln.

Da die Umwandlung der regulären in die hexagonalen Mischkristalle bei Gemischen zwischen 14 und 80 % Bromsilber

bei derselben Temperatur erfolgt, handelt es sich immer um Mischkristalle gleicher Zusammensetzung. Daraus ergibt sich, daß bei Gemischen mit mehr als 14 % Bromsilber eine Entmischung der primär gebildeten Mischkristalle eintritt. Der

Tabelle 6.

30 % *AgBr* $C_{25}{}^{0} = 14{,}63$

t	w	w_{korr}	$\varkappa$
561	6,017	5,992	2,440
502	6,146	6,124	2,387
472	6 225	6,204	2,357
471	6,233	6,212	2,354
468	6,223	6,202	2,358
465			2,350
453	5,967	5,947	2,458
450	5,985	5,965	2,451
442	6,028	6,009	2,433
433	6,087	6,068	2,410
426	6,136	6,117	2,390
389	6,396	6,378	2,293
301	7,311	7,297	2,004
261	7,819	7,806	1,873
204	8,994	8,984	1,626
203	8,968	8,958	1,632
196			1,610
194	10,731	10,721	1,364
184	13,072	13,063	1,120
165	18,891	18,882	0,774
150	28,021	28,013	0,522
127,1	34,269	34,262	0,427
127,1	5 067		0,00289
126	5 435		0,00269
96	14 543		0,00101
75	34 364		0,00043

Entmischungsvorgang wird auf den Leitfähigkeitskurven durch den steilen, mit seinem Anfangspunkt bei zunehmendem Bromidgehalt der Gemische immer mehr an den Erstarrungspunkt heranrückenden Zweig oberhalb des Umwandlungspunktes dargestellt.

Tabelle 7.

40 % *AgBr* $C_{25}{}^{0} = 18{,}77$

t	w	w_{korr}	$\varkappa$
555	7,595	7,571	2,478
507	7,754	7,734	2,426
453	7,991	7,971	2,354
436	8,057	8,038	2,334
434	8,066	8,047	2,332
422	7,682	7,664	2,449
414	7,682	7,664	2,449
410	7,740	7,722	2,430
403	7,810	7,792	2,408
395	7,918	7,900	2,375
383	8,026	8,009	2,343
361	8,257	8,241	2,277
315	8,835	8,820	2,128
301	9,203	9,189	2,042
262	9,923	9,910	1,894
261	9,954	9,942	1,888
251	10,154	10,142	1,850
233	10,675	10,664	1,760
229			1,750
225	16,384	16,373	1,146
216	20,092	20,081	0,935
206	24,464	24,454	0,767
173	45,261	45,252	0,415
171	46,466	46,457	0,404
153	68,138	68,058	0,276
148	78,850	78,842	0,238
137	95,424	95,416	0,197
127,1			0,174
127,1			0,00180
126	10 811		0,00174
124	11 982		0,00157
120	14 533		0,00129
115	16 885		0,00111
98	34 597		0,00054
81	99 167		0,00019
52	194 215		0,00010
27	452 380		0,00004

Tabelle 8.

60 % *AgBr* $C_{25}^{0} = 18{,}14$

t	w	w_{korr}	$\varkappa$
571	6,800	6,775	2,677
496	7,097	7,075	2,563
431	7,428	7,409	2,448
403	7,607	7,589	2,390
395	7,678	7,660	2,368
392			2,368
390	7,499	7,482	2,424
389	7,494	7,477	2,426
387	7,472	7,455	2,433
385			2,460
384	7,536	7,519	2,412
381	7,583	7,565	2,398
376	7,627	7,610	2,384
367	7,741	7,725	2,348
349	7,911	7,895	2,297
336	8,011	7,996	2,268
325	8,203	8,188	2,215
310	8,312	8,298	2,186
305			2,174
297	12,154	12,140	1,494
280	18,090	18,077	1,003
251	33,295	33,283	0,545
213	65,809	65,799	0,276
177	113,453	113,444	0,160
146	163,602	163,594	0,111
131	190,534	190,527	0,095
127,1			0,091
127,1			0,00300
126	6 796		0,00267
124	7 502		0,00243
121	14 553		0,00125
91	117 157		0,00016
70	306 877		0,00006

Tabelle 9.

70 % *AgBr* $C_{25}{}^{0} = 16{,}08$

t	w	w_{korr}	$\varkappa$
575	5,988	5,963	2,696
485	6,270	6,249	2,573
408	6,605	6,587	2,444
388	6,669	6,652	2,417
382	6,709	6,692	2,402
381	6,763	6,746	2,383
378	6,415	6,398	2,513
377	6,424	6,407	2,509
374	6,465	6,448	2,494
370	6,478	6,461	2,489
368	6,497	6,480	2,481
360	6,561	6,545	2,457
353	6,640	6,624	2,427
346			2,404
343	8,039	8,023	2,004
339	8,952	8,936	1,799
338	9,129	9,113	1,764
327	12,274	12,259	1,373
326	12,534	12,519	1,284
303	22,479	22,465	0,716
276	41,425	41,412	0,388
246	80,540	80,528	0,200
215	145,827	145,816	0,110
177	239,900	239,890	0,067
157	367,767	367,759	0,044
132	488,978	488,971	0,033
127,1	514,813	514,806	0,031
127,1	33 418		0,00048
125	36 241		0,00044
124	37 710		0,00043
116	53 091		0,00030
107	75 230		0,00021

Die Punkte beginnender Entmischung lassen sich durch die Leitfähigkeitsmessungen bei fallender und steigender Temperatur sehr scharf festlegen. Nur bei Gemischen mit weniger als 30 Molprozent Silberbromid treten bei fallender Temperatur Verzögerungen in der Entmischung ein, so daß die

Tabelle 10.

$80\,\%$ *AgBr* $C_{25}{}^{0} = 16{,}20$

t	w	w_{korr}	$\varkappa$
596	5,947	5,921	2,785
521	6,171	6,148	2,634
450	6,459	6,439	2,515
406	6,682	6,662	2,451
384	6,812	6,795	2,383
380			2,380
374	9,392	9,375	1,727
364	12,724	12,707	1,274
356	16,349	16,333	0,991
340	23,936	23,920	0,677
313	79,926	49,912	0,324
281	135,319	135,306	0,120
250	348,178	348,166	0,047
211	1 084		0,015
167	6 114		0,00265
158	6 384		0,00254
139	11 377		0,00142
130	16 893		0,00096
127,1			0,00084
127,1			0,00024
126	70 765		0,00023
121	91 523		0,00017
113	124 194		0,00013
103	210 435		0,00008

Leitfähigkeitskurven bei der Temperatur des Entmischungspunktes zunächst keine Unstetigkeiten aufweisen. Bei Gemischen mit 20 und weniger Prozent Bromsilber sind diese Verzögerungen so erheblich, daß die Entmischung erst unmittelbar vor

der Umwandlungstemperatur einsetzt. In diesen Fällen leitet man erst durch weitere Abkühlung die Umwandlung ein und findet dann bei steigender Temperatur den Punkt, an dem das Gemisch wieder in völlig homogene reguläre Mischkristalle übergeht. Hier wirkt jedoch, wie es scheint, die vorhergegangene Umwandlung in die hexagonale Form störend auf das Leitvermögen der rückgebildeten regulären Mischkristalle.

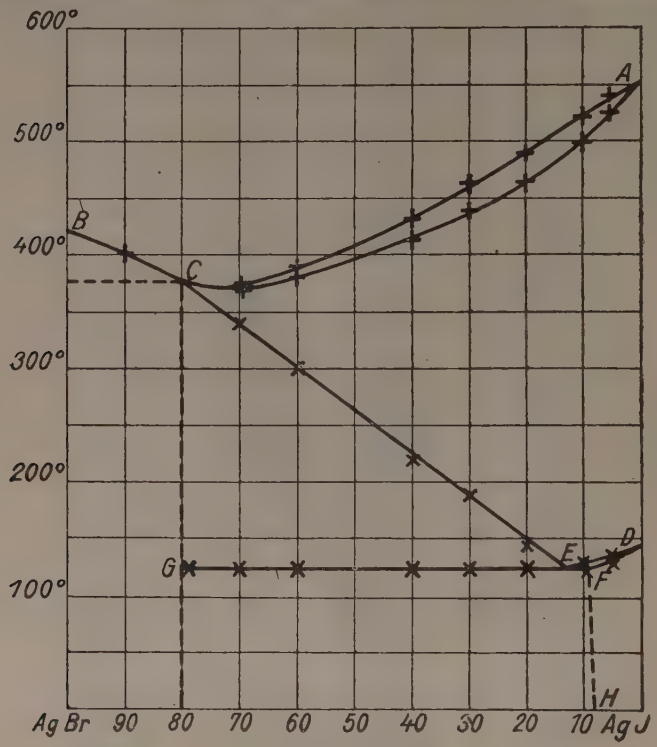


Fig. 5.

Es gelang mir nicht, auf diese Weise Werte zu erhalten, die mit denen vor der eingeleiteten Umwandlung vollkommen identisch sind. Die infolgedessen diesen letzten Entmischungspunkten anhaftende kleine Unsicherheit hat jedoch nicht viel zu bedeuten. Denn wie sich aus Figur 5 ergibt, wo ich die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen zu dem Zustandsdiagramm

des Systems Silberjodid — Silberbromid zusammengestellt habe, verläuft die Entmischungskurve *CE* vollkommen geradlinig.

Dem Zustandsdiagramm ist folgendes zu entnehmen:

Die beiden Salze bilden nicht, wie Mönkemeyer annimmt, lückenlose, sondern einseitig begrenzte Reihen von regulären und hexagonalen Mischkristallen. Bei allen Temperaturen vom Erstarrungs- bis zum Umwandlungspunkt bildet das Jodsilber mit dem Bromsilber beständige Mischkristalle bis zu einer

Tabelle 11.

90% *AgBr* $C_{25}^{0} = 17{,}73$

t	w	w_{korr}	x
579	6,168	6,143	2,885
514	6,387	6,364	2,785
443	6,683	6,663	2,660
408	6,905	6,887	2,573
404	6,927	6,909	2,565
402			2,561
398	8,425	8,407	2,108
381	22,992	22,974	0,771
369	37,044	37,027	0,497
341	90,055	90,039	0,197
303	280,110		0,06328
266	948,750		0,01868
265	949,250		0,01867
233	2 854		0,00621
206	7 905		0,00224
154	63 353		0,00028
151	69 684		0,00025
130	188 887		0,000095
122	321 122		0,00006

Höchstkonzentration von etwa 14 Molprozent Bromsilber. Bei höherem Bromidgehalt tritt vor der Umwandlung Entmischung der aus dem Schmelzfluß bis zu einer Konzentration von 80% Bromsilber sich ausscheidenden regulären Mischkristalle ein. Dabei steigt die Temperatur beginnender Entmischung in linearer Abhängigkeit von der Bromsilberkonzentration der Mischkristalle.

Tabelle 12.

Mol.-Prozente Silberbromid.

5		10		20		30		40		60		70		80		90	
t^0	$\varkappa$	t^0	$\varkappa$	t^0	$\varkappa$	t^0	$\varkappa$	t^0	$\varkappa$	t^0	$\varkappa$	t^0	$\varkappa$	t^0	$\varkappa$	t^0	$\varkappa$
600	2.46	600	2.42	600	2.45	600	2.47		—	600	2.70	600	2.72	600	2.74	600	2.90
550	2.40	550	2.39	550	2.41	550	2.43	550	2.50	550	2.64	550	2.67	550	2.68	550	2.84
540	2.39	519	2.37	500	2.36	500	2.39	500	2.44	500	2.57	500	2.60	500	2.61	500	2.77
529	2.50	495	2.47	490	2.35	465	2.35	450	2.35	450	2.49	450	2.52	450	2.52	450	2.67
500	2.42	450	2.34	463	2.43	442	2.43	434	2.33	400	2.38	400	2.43	400	2.42	402	2.56
450	2.29	400	2.20	450	2.39	400	2.33	414	2.45	392	2.37	381	2.39	380	2.38	400	2.20
400	2.16	350	2.05	400	2.25	350	2.17	400	2.40	385	2.46	378	2.50	360	1.13	380	0.72
350	2.02	300	1.88	350	2.11	300	2.00	350	2.22	370	2.39	370	2.49	340	0.68	360	0.36
300	1.87	250	1.70	300	1.94	250	1.82	300	2.04	350	2.31	360	2.46	320	0.40	340	0.20
250	1.70	200	1.50	250	1.76	200	1.62	250	1.84	330	2.26	350	2.42	300	0.22	320	0.11
200	1.50	150	1.28	200	1.56	196	1.61	229	1.75	305	2.17	346	2.40	275	0.10	300	0.060
135.2	1.20	128	1.16	150	1.33	180	1.03	225	1.15	300	1.60	340	1.86	250	0.048	275	0.022
133	0.00024	127.1	0.00084	146	1.31	160	0.68	200	0.67	275	0.90	320	1.11	225	0.025	250	0.011
130	0.00020	120	0.00055	140	0.85	140	0.48	175	0 43	250	0.55	300	0.68	200	0.010	225	0.0045
120	0.00010	100	0.00039					150	0.26	225	0.34	275	0.38	175	0.0046	200	0.0018
		75	0.00022	127.1	0.62 (1.20)	127.1	0.43			200	0.22	250	0.22	150	0.0020	175	0.00064
					0.0015		0.0029	127.1	0.17	150	0.11	225	0.13	130	0.00096	150	0.00022
						120	0.0020		0.0018			200	0.083	[127.1	0.00080	130	0.000095
				120	0.0012	100	0.0011	120	0.0013	127.1	0.091	150	0.040		0.00024]		
				100	0.0006	75	0.00043	100	0.00061		0.0030			120	0.00017		
				75	0.00025			75	0.00024	120	0.0012	127.1	0.031	100	0.00006		
										100	0.00030		0.00048				
										75	0.00006	120	0.00038				
												100	0.00025				

Die durch die gefundenen Entmischungspunkte gezogene Linie *CE* stellt die Sättigungskonzentration der regulären Mischkristalle bei verschiedenen Temperaturen dar. Ihr Schnittpunkt *E* mit der Linie *DF* gibt die Zusammensetzung der bei der Umwandlungstemperatur gesättigten Mischkristalle zu etwa 14% Bromsilber an. Auch die Lage des Punktes *F*, der die Zusammensetzung der bei der Umwandlungstemperatur gesättigten hexagonalen Mischkristalle — ihr Gehalt an Bromsilber beträgt etwa 10% — angibt, läßt sich mit Hilfe der Leitfähigkeitsmethode recht gut bestimmen, da, wie der Beginn, so auch das Ende der Umwandlung (Kurve *DF*) bei den Leitfähigkeitsmessungen an den auftretenden Diskontinuitäten deutlich erkennbar wird.

Die irrtümliche Auffassung Mönkemeyers bezüglich der Umwandlung der Mischkristalle ist zweifellos durch Unterkühlungserscheinungen verursacht. Bei Aufnahme der Abkühlungskurven erhielten wir auch bei sehr geringer Abkühlungsgeschwindigkeit ähnliche fehlerhafte Werte für die Umwandlungstemperaturen wie Mönkemeyer. Die Ergebnisse seiner optischen Untersuchungen, die von ihm als fehlerhaft verworfen werden, kommen den wirklichen Verhältnissen weit näher als die nach der thermischen Methode von ihm beobachteten Daten.

Die Sättigungslinie der regulären Mischkristalle schneidet die Kristallisationskurve bei der Konzentration von 80 Molprozent Silberbromid. Bei dieser Zusammensetzung der Schmelze scheiden sich bei der Kristallisation keine Mischkristalle, sondern höchstwahrscheinlich eine Verbindung 4 *AgBr*· *AgJ* aus, die jener Zusammensetzung genau entspricht. In dem Konzentrationsgebiet zwischen 80 und 100% Bromsilber würde man es also mit Gemischen dieser Verbindung mit Bromsilber zu tun haben. Näheren Aufschluß über die Konstitution dieser Gemische konnten wir aus unseren Messungen noch nicht erlangen.

Für die Annahme der Existenz einer Verbindung 4 *AgBr*· *AgJ* lassen sich folgende weitere Umstände geltend machen.

Die Leitfähigkeitskurven der Gemische zwischen 80 und 100% Bromsilber (Figur 4) zeigen einen völlig anderen Verlauf als die der anderen Gemische. Ihr elektrischer Widerstand ist sehr viel größer, als man erwarten dürfte, wenn sie auch nur kleine Mengen der sehr gut leitenden regulären Mischkristalle enthielten. Dagegen würde der Eintritt des Jodsilbers in eine Verbindung 4 *AgBr AgJ* mit anderen Dissoziationsverhältnissen und anderer Kristallstruktur als bei den Mischkristallen das schon bei höherer, weit über dem konstanten Umwandlungspunkt der anderen Gemische gelegene sehr geringe Leitvermögen völlig erklären. Im besonderen aber lassen diese Gemische keinerlei Umwandlung mehr erkennen. Das kann nicht daher kommen, daß die Umwandlung etwa doch noch vorhandener Mischkristalle nur sehr träge verläuft. Denn Gemische, die nur etwas weniger wie 80% Bromsilber enthalten, lassen die Umwandlung der darin vorhandenen kleinen Mengen regulärer Mischkristalle mit gleicher Deutlichkeit verfolgen wie die jodsilberreichen Gemische, während Gemische mit wenig mehr als 80% Bromsilber absolut keine Umwandlung erkennen lassen, auch nicht nach tagelangem Stehen bei niedriger Temperatur. Bei 80 Molprozent Silberbromid ist also scharf die Grenze für die Existenz der umwandelbaren Mischkristalle gegeben. Im System Silberchlorid — Silberjodid, wo keine Komplexverbindung entsteht, gibt sich noch bei Gemischen mit 90% Chlorsilber das Vorhandensein jodsilberreicher Mischkristalle mit voller Deutlichkeit an dem viel besseren Leitvermögen und an der exakt zu verfolgenden Umwandlung zu erkennen.

Auf die Bildung einer Verbindung 4 *AgBr AgJ* scheinen auch die Volumenverhältnisse der Gemische hinzudeuten. Die Eigentümlichkeit des Jodsilbers, beim Uebergang vom regulären in den hexagonalen Zustand sich stark auszudehnen, findet sich auch in den Mischkristallen. Wenn diese Ausdehnung bei hohem Bromsilbergehalt der Mischungen auch nicht mehr hinreicht, bei der Umwandlung die Gefäße zu zersprengen, bewirkt sie doch, daß auch nach dem Erkalten die Salzmassen

fest an der Gefäßwand haften. Die Salzkonglomerate mit 80 und mehr Prozent Silberbromid tun dies nicht mehr. Bei ihnen findet im Gegenteil eine Volumenkontraktion statt, die höchstwahrscheinlich der Bildung der Verbindung 4 *AgBr AgJ* zuzuschreiben ist.

Auch das thermische Verhalten der Gemische spricht für diese Auffassung. Die Entmischung der regulären Mischkristalle zwischen 14 und 80% Bromsilber verläuft exotherm, was darauf hinweist, daß es sich hierbei nicht um eine einfache Spaltung von Mischkristallen, sondern um gleichzeitige Bildung einer Verbindung handelt.

Zu dem gleichen Resultat führen schließlich auch die mikroskopischen Beobachtungen; die aus den Schmelzen mit 80 und mehr Prozent Bromsilber sich ausscheidenden Kristallmassen sind, wie Tubandt festgestellt hat, stark doppelbrechend. Ebenso tritt bei Gemischen mit niedrigerem Bromidgehalt in dem Augenblick der Entmischung der isotropen Mischkristalle, also bei Entstehung jener Verbindung, Doppelbrechung auf.

Zur Erklärung des Verhaltens der Gemische mit mehr als 80% Bromsilber könnte man vielleicht auch annehmen, daß es sich hier um nicht umwandlungsfähige Mischkristalle von Bromsilber mit einer dritten Modifikation des Jodsilbers handelt. Daß bei hohen Drucken eine dritte stabile Modifikation des Jodsilbers von noch unbekannter Kristallstruktur existiert, hat Tammann nachgewiesen, und es erscheint denkbar, daß bei den in Frage stehenden Gemischen dem Jodsilber gegenüber das als Lösungsmittel auftretende Silberbromid dieselbe Wirkung auf dessen Molekularzustand ausübt, die beim reinen Jodsilber hoher Druck hervorruft. Das natürliche Auftreten des Jodsilbers in den regulär holoedrischen Jodemboliten, die bis zu 20% Bromsilber enthalten, und im regulär tetraedrischen Miersit, der sogar 80% Bromsilber enthält, könnte als Stütze für diese Auffassung herangezogen werden. Auch die größere Dichte dieser Gemische könnte man hierfür geltend machen. Eine solche Annahme hat jedoch wenig Wahrscheinlichkeit für sich.

Weiterhin bestätigen auch die mikroskopischen Untersuchungen Tubandts an den Jodid-Bromid-Gemischen die nach der elektrischen Methode gewonnenen Resultate.

Kleine zwischen Quarzdeckgläsern eingeschlossene Mengen der Schmelze zeigen bei langsamer Abkühlung unter dem Polarisationsmikroskop im wesentlichen dieselben Erscheinungen wie das Jodsilber, wenn es sich um Gemische handelt, die nur bis zu 20% Bromsilber enthalten. Die Schmelze erstarrt zu der isotropen regulären Phase, und diese geht bei weiterer Abkühlung sprunghaft in die anisotrope hexagonale Form über. Auch bei Gemischen von 30% bis 70% Bromsilber entsteht aus dem Schmelzfluß zunächst eine völlig isotrope feste Phase. Plötzlich aber, und zwar um so früher, je mehr Bromsilber die Mischungen enthalten, tritt Doppelbrechung auf. Diese scheint mit fortschreitender Abkühlung meist wieder etwas schwächer zu werden, ohne indessen ganz zu verschwinden, bis schließlich, von zahlreichen Kernen ausgehend und viel langsamer als beim reinen Jodsilber, Umwandlung in die hexagonale Form eintritt. Bei langsamem Erhitzen treten genau dieselben Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge auf. Bei Gemischen mit 80 und mehr Prozent Bromsilber tritt starke Doppelbrechung fast gleichzeitig mit dem Beginn der Erstarrung auf. Ein späterer Uebergang in eine andere Kristallform ist dagegen entsprechend dem Befund der elektrischen Methode auch optisch nicht bemerkbar. Ein genauerer Aufschluß über die bei der Entmischung der regulären Mischkristalle bezw. bei der Erstarrung der Gemische mit mehr als 80% Bromsilber auftretenden doppelbrechenden Kristallformen konnte noch nicht gefunden werden.

Thermische Untersuchungen, die ich zur Kontrolle der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen ausführte, lieferten Resultate, die mit dem aus den elektrischen Messungen abgeleiteten Zustandsdiagramm völlig im Einklang stehen. Dabei zeigte sich jedoch, daß infolge der Geringfügigkeit der Wärmeeffekte die nach der thermischen Methode erhaltenen Daten lückenhaft sind und an Präzision erheblich hinter den mit

Hilfe der elektrischen Messungen gewonnenen Werten zurückstehen. Bei geringen Abkühlungsgeschwindigkeiten, wie sie im Heraeus-Ofen leicht erzielt werden können, erhielt ich Erstarrungskurven, welche bei den meisten Gemischen alle mit Hilfe der Leitfähigkeit beobachteten Vorgänge, auch die von Mönkemeyer völlig übersehene Entmischung der regulären Mischkristalle hervortreten lassen oder doch wenigstens andeuten. Die Unvollständigkeit der Beobachtungen, die Mönkemeyer zu seinen irrtümlichen Angaben über die Umwandlungserscheinungen im System Jodsilber — Bromsilber führten, hat ihren Grund wahrscheinlich in zu großen Abkühlungsgeschwindigkeiten, bei denen die sehr kleinen und zum Teil sich stark verzögernden Wärmeeffekte sich nicht mehr erkennen lassen.

Die aus den Abkühlungskurven sich ergebenden Temperaturen beginnender Kristallisation stimmen mit den nach elektrischer Methode ermittelten Werten gut überein. Entmischung und Umwandlung der regulären Mischkristalle dagegen treten auf den Abkühlungskurven mit Unterkühlungen auf. Bei Gemischen mit höherem Bromidgehalt beträgt die Unterkühlung bei der Entmischung nur einige Grad, bei geringeren Bromsilberkonzentrationen erreicht sie jedoch ziemlich erhebliche Werte. Bei einem Gemisch mit 30% Bromsilber erfolgte die Entmischung mit einer Unterkühlung von 35°. Eine Schmelze mit 20% Bromsilber ließ Entmischung und Umwandlung überhaupt nicht mehr als zwei deutlich zu trennende Effekte wahrnehmen. Die Umwandlung der regulären in die hexagonalen Mischkristalle erschien auf den Abkühlungskurven bei den Gemischen mit 10 und mehr Prozenten Bromsilber erst bei 112°—114°, also mit einer Unterkühlung von etwa 15°. Der die Umwandlung bezeichnende thermische Effekt nimmt mit wachsendem Bromsilbergehalt der Mischungen an Intensität rasch ab, bei 60% Bromsilber ist er schon undeutlich, bei 70% Bromsilber überhaupt nicht mehr wahrnehmbar[1]). Inner-

1) Mönkemeyer konnte thermische Effekte bei der Umwandlung nur bei Bromsilberkonzentrationen bis zu 30% beobachten.

halb des Konzentrationsgebietes von 80% bis 100% Bromsilber konnte, wie bei den Leitfähigkeitsmessungen, nur noch ein einziger Effekt auf den Abkühlungs- und Erhitzungskurven nachgewiesen werden.

Silberjodid-Silberchlorid-Gemische.

Die Silberjodid-Silberchlorid-Gemische sind ebenfalls von Mönkemeyer thermisch untersucht worden. Entgegen älteren Angaben von Lehmann, wonach diese beiden Salze mit einander nicht mischbar sein sollen, leitete er mit Hilfe der Abkühlungskurven das in Figur 6 gezeichnete Zustandsdiagramm

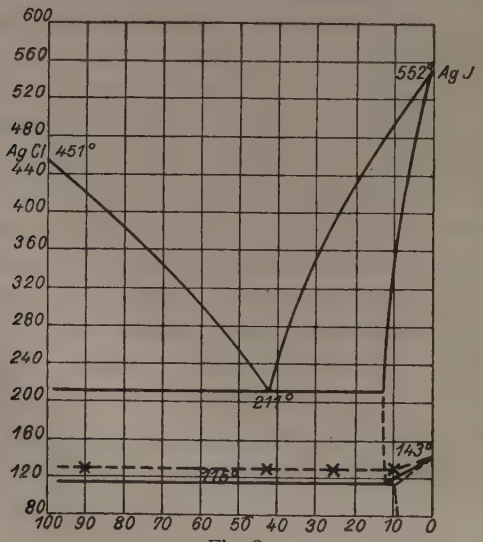


Fig. 6.

ab. Die als × eingetragenen Punkte sind Werte, die von mir durch Leitfähigkeitsmessungen gefunden wurden und von den entsprechenden Angaben Mönkemeyers abweichen.

Bei Aufnahme der Abkühlungskurven fand ich im wesentlichen die Angaben Mönkemeyers bestätigt, dagegen erschien auf den Erhitzungskurven der die Umwandlung der hexagonalen in die regulären Mischkristalle bezeichnende thermische Effekt erst bei wesentlich höherer Temperatur. Es treten hier, wie

auch die Leitfähigkeitsmessungen zeigten, ähnliche Unterkühlungen auf wie im System Silberjodid-Silberbromid.

Von diesem Salzpaar wurden nur vier Gemische untersucht. Figur 7 und Tabelle 13 bis 16 geben die Resultate dieser Messungen an.

Tabelle 13.

10 % *AgCl* $C_{25}^0 = 18{,}17$

t	w	w_{korr}	$\varkappa$
570	7,382	7,357	2,469
523	7,583	7,560	2,406
501	7,751	7,729	2,351
498			2,350
487	7,562	7,541	2,410
480	7,481	7,460	2,435
474	7,449	7,428	2,446
462	7,449	7,428	2,446
458			2,446
448	7,521	7,501	2,422
426	7,748	7,729	2,351
385	8,152	8,135	2,233
357	8,472	8,456	2,149
344	8,709	8,694	2,090
331	9,355	9,340	1,925
238	10,524	10,513	1,728
198	11,745	11,735	1,548
153	13,496	13,488	1,347
133	14,611	14,603	1,244
130,3			1,241
130	42 350		0,00043
127	51 286		0,00035
124	60 457		0,00030
118	77 228		0,00024

Die Leitfähigkeitskurve eines Gemisches mit 10 % Chlorsilber zeigt einen ganz ähnlichen Verlauf wie die des entsprechenden Jodsilber-Bromsilber-Gemisches. Vom Beginn der Erstarrung nimmt in dem Maße, als mit fallender Temperatur die Kristallisation fortschreitet, die Leitfähigkeit zunächst wieder

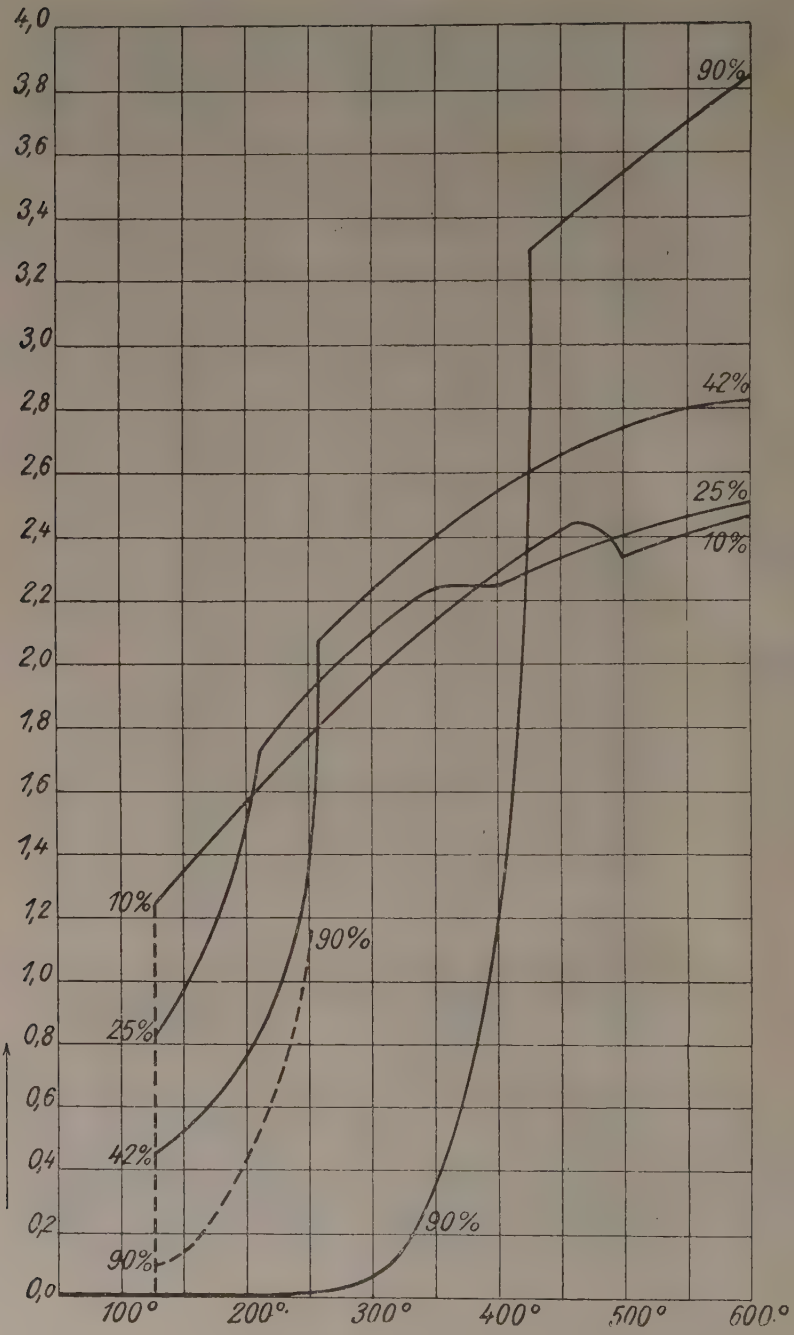

4,0
3,8
3,6
3,4
3,2
3,0
2,8
2,6
2,4
2,2
2,0
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
100°
200°
300°
400°
500°
600°
90%
42%
25%
10%
10%
25%
42%
90%
90%
90%

Fig. 7.

zu. Sie erreicht bei 458° ein Maximum, von dem ab sie dann wieder langsam und stetig wie beim reinen Jodsilber abnimmt, um schließlich am Umwandlungspunkt (130°) plötzlich zu den minimalen Werten der hexagonalen Mischkristalle zu springen. Trotz der Neigung der regulären Mischkristalle zu

Tabelle 14.

25 % $AgCl$ $C_{25}^{0} = 15{,}03$

t	w	w_{korr}	$\varkappa$
590	6,007	5,981	2,513
516	6,193	6,170	2,436
453	6,440	6,420	2,341
415	6,617	6,598	2,278
406	6,662	6,644	2,262
402			2,252
366	6,693	6,676	2,252
345	6,774	6,758	2,224
310	7,014	7,000	2,147
269	7,611	7,599	1,978
231	8,325	8,314	1,808
215	8,687	8,676	1,733
214	8,866	8,855	1,697
207	9,553	9,543	1,575
199	10,505	10,495	1,432
195	11,030	11,020	1,364
185	12,072	12,063	1,246
159	14,540	14,531	1,034
140	17,339	17,332	0,867
131	18,221	18,214	0,825
130,3			0,825
130,3			0,00063
126	27 085		0,00058
122	27 621		0,00054

Unterkühlungen kann der Umwandlungspunkt der Mischkristalle durch die Leitfähigkeitsmessungen in der bei den Jodsilber-Bromsilber-Gemischen beschriebenen Weise mit aller wünschenswerten Genauigkeit bestimmt werden. Der Maximalpunkt 458° bezeichnet dagegen hier wahrscheinlich nicht das Ende der

Kristallisation, wie das bei den Mischungen von Jodsilber und Bromsilber der Fall war. Dieses dürfte erst bei wesentlich niedrigerer Temperatur liegen. Es tritt auf den Leitfähigkeitskurven nicht deutlich hervor.

Tabelle 15.

42 % $AgCl$ $C_{25}{}^{0} = 16{,}71$

t	w	w_{korr}	$\varkappa$
586	5,906	5,882	2,839
500	6,096	6,072	2,751
476	6,149	6,127	2,726
459	6,219	6,198	2,695
432	6,349	6,328	2,640
391	6,605	6,584	2,537
368	6,746	6,726	2,484
334	7,081	7,061	2,366
301	7,442	7,427	2,249
283	7,683	7,664	2,180
273	7,845	7,826	2,135
267	7,941	7,923	2,109
258	8,028	8,012	2,085
247	13,006	12,990	1,286
245	13,589	13,573	1,231
211	19,262	19,246	0,868
203	20,804	20,788	0,804
186	24,045	24,030	0,695
163	29,601	29,586	0,563
155	31,612	31,600	0,529
133	36,947	36,934	0,452
130,3			0,450
130,3			0,00055
122	38 530		0,00043
111	54 208		0,00031

Bei einem Gemisch mit 25 % Chlorsilber erfährt das Leitvermögen bei beginnender Kristallisation keine Erhöhung mehr, bleibt aber bei fallender Temperatur über ein Intervall von etwa 40° völlig konstant, um dann ganz allmählich bis zum Eintritt der eutektischen Kristallisation abzunehmen. Der

eutektische Punkt (215°) tritt auf der Leitfähigkeitskurve deutlich als ausgezeichneter Punkt hervor. Die sprunghafte Erniedrigung des Leitvermögens bei der Umwandlung erfolgt bei 130°.

Ein Gemisch mit 42% Chlorsilber zeigt bei Beginn der Kristallisation sofort eine sehr starke Abnahme des Leitvermögens. Die Leitfähigkeitskurve verläuft vom Erstarrungs- bis zum Umwandlungspunkt völlig stetig. Der eutektische Punkt

Tabelle 16.

90 % *AgCl* $C_{25}^0 = 19{,}02$

t	w	w_{korr}	$\varkappa$
564	5,104	5,080	3,743
508	5,352	5,330	3,567
463	5,583	5,563	3,418
428	5,792	5,773	3,294
425	5,802	5,783	3,279
422	6,671	6,652	2,859
404	14,700	14,682	1,294
383	26,123	26,106	0,728
362,5	43,655	43,639	0,436
329	119,890	119,875	0,159
312	300		0,06341
284,6	607		0,03134
251,1	1 505		0,01263
228	2 439		0,00780
219,4	3 297		0,00577
213,2	3 717		0,00512
199,5	4 830		0,00394
141	18 979		0,00136
129,3	18 222		0,00104
129,3	70 828		0,000027

wird darauf nicht erkennbar. Die beiden bei der eutektischen Kristallisation sich ausscheidenden Arten von Mischkristallen kompensieren sich hier gerade in ihrer entgegengesetzten Wirkung auf das Leitvermögen.

Auch auf der Leitfähigkeitskurve eines Gemisches mit 90% Chlorsilber erscheint bei der Temperatur der eutektischen

Kristallisation keine deutlich ausgeprägte Unstetigkeit. Die Umwandlungstemperatur dagegen ist trotz der geringen Menge vorhandener umwandelbarer Mischkristalle immer noch durch einen sehr großen Diskontinuitätssprung gekennzeichnet.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen bestätigen wenigstens im allgemeinen die Angaben des von Mönkemeyer abgeleiteten Zustandsdiagrammes. Die Zusammensetzung des

Tabelle 17.

Mol.-Prozente Silberchlorid

10		25		42		90	
t^0	$\varkappa$	t^0	$\varkappa$	t^0	$\varkappa$	t^0	$\varkappa$
600	2,48	600	2,52	600	2,85	**600**	3,83
550	2,42	550	2,47	550	2,81	550	3,70
498	2,35	500	2,41	500	2,75	500	3,54
[490	2,40]	450	2,34	450	2,68	450	3,38
[480	2,43]	**402**	2,25	400	2,56	**425**	3,28
458	2,45	[390	2,25]	350	2,41	400	1,15
450	2,43	[380	2,25]	300	2,25	350	0,31
400	2,28	365	2,25	**258**	2,08	300	0,050
350	2,13	325	2,19	250	1,40	250	0,011
300	1,96	300	2,11	225	1,00	225	0,0073
250	1,78	275	2,01	200	0,78	200	0,0042
200	1,56	250	1,90	175	0,62	175	0,0025
150	1,33	225	1,78	150	0,51	150	0,0015
130,3	1,24	**215**	1,72	**130,3**	0,45	**129,3**	0,00104
	0,00040	210	1,62		0,0006		0,000026
120	0,00025	200	1,44	120	0,0004		
		175	1,14				
		150	0,93				
		130,3	0,83				
			0,0010				
		120	0,0008				

Eutektikums liegt nach meinen Messungen bei einer etwas höheren Chlorsilberkonzentration (etwa bei 46% Chlorsilber). Ein Gemisch mit 42% Chlorsilber, das nach Mönkemeyer jener Zusammensetzung entspricht, zeigte eine noch 45° über dem eutektischen Punkt liegende Erstarrungstemperatur. Eine wesentliche Abweichung ergab sich für die Temperatur der

Umwandlung der gesättigten Mischkristalle, die auf den Abkühlungskurven, wie auch ich fand, mit einer Unterkühlung von etwa 15° erscheint. Die Erhitzungskurven lieferten mit 130,5° annähernd denselben Wert, wie er mit Hilfe der elektrischen Methode gefunden wurde.

Zusammenfassung.

Nach den vorliegenden Untersuchungen stellt die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der geschmolzenen und festen Salze eine ausgezeichnete Methode zur Untersuchung der Zustandsänderungen von Salzen und Salzgemischen dar.

Alle hier untersuchten Salze und Salzgemische lassen auf ihren Leitfähigkeitskurven jede Zustandsänderung in Form einer deutlichen und sehr exakt bestimmbaren Unstetigkeit hervortreten. Die Methode wird zweifellos auch in anderen Fällen neben der „thermischen Analyse" mit Vorteil verwendet werden können.

Wenn infolge von Unterkühlungserscheinungen oder Geringfügigkeit der thermischen Effekte die mit Hilfe der bisher üblichen Methoden gefundenen Resultate unsicher erscheinen, dann dürften elektrische Messungen zur Nachprüfung und Ergänzung dieser Ergebnisse vortreffliche Dienste leisten. Dann dürfte man gut tun, die oft schwierige und umständliche Handhabung nicht zu scheuen, denn die Präzision der so gewonnenen Resultate dürfte wohl immer reichlich für die aufgewandte Mühe entschädigen.

Ein besonderer Vorzug der elektrischen Methode ist endlich auch darin gegeben, daß sie zugleich einen unmittelbaren Einblick in die Molekularverhältnisse der verschiedenen Phasen bezw. in die bei den verschiedenen Umwandlungen sich vollziehenden Aenderungen des Molekularzustandes der Salze und Salzgemische ermöglicht[1]).

1) Vgl. Tubandt u. E. Lorenz, Ztschr. f. phys. Chem. 1914, Bd. 87.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in der Physikalisch-chemischen Abteilung des hiesigen Chemischen Instituts ausgeführt.

Die Anregung zu dieser Arbeit gab mir Herr Professor Dr. C. Tubandt und unterstützte mich unermüdlich bei ihrer Durchführung in jeder Hinsicht mit stets regem Interesse. Dafür sage ich ihm aufrichtigen Dank.

Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. E. Dorn danke ich ergebenst für die bereitwillige Uebernahme des Referates der Arbeit.

Lebenslauf.

Am 7. März 1887 bin ich, Fritz Lorenz, evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehörigkeit, zu Koberwitz, Kreis Breslau, als Sohn des dortigen Grundstückbesitzers Hermann Lorenz geboren. Bis zum vollendeten 10. Lebensjahre besuchte ich die Schule meines Heimatsortes, darauf das katholische Gymnasium zu Glogau, das Magdalenen-Gymnasium zu Breslau und das Kaiser-Wilhelms-Gymnasium zu Strehlen in Schlesien. Ostern 1909 erhielt ich in Strehlen das Zeugnis der Reife. Ich studierte Ostern 1909 bis Ostern 1914 in Breslau, München und Halle Naturwissenschaften und Mathematik. Von Ostern 1909 bis Ostern 1910 diente ich im Grenadier-Regiment Nr. 11 in Breslau. Die vorliegende Promotionsarbeit begann ich im Wintersemester 1912. Am 4. März 1914 bestand ich das Rigorosum.

Allen meinen hochverehrten Herren Lehrern spreche ich meinen herzlichen Dank aus.